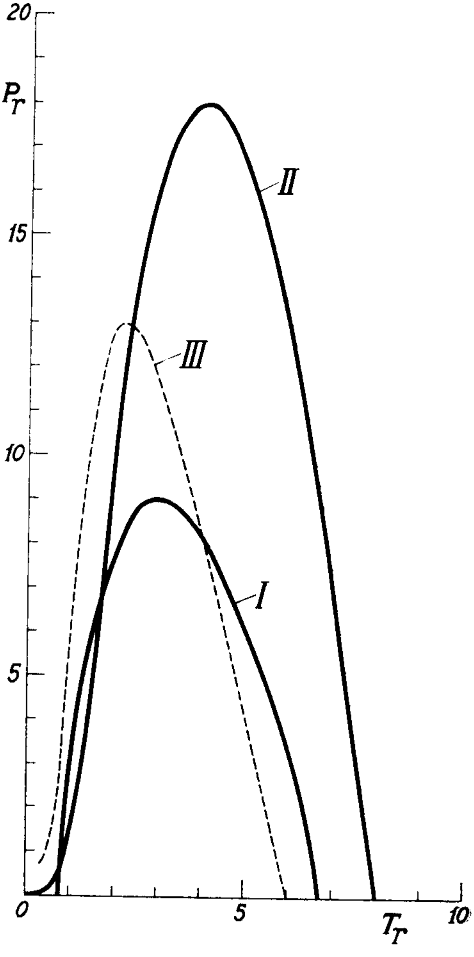
πτώσεως πιέσεως, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς (9), ἀφοῦ προηγουμένως προσδιορισθῇ ὁ συντελεστὴς μ_J ἐκ τῆς (8), χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο τῆς καταλλήλου διὰ τὴν περιοχὴν πιέσεων καταστατικῆς ἐξισώσεως.

Εἰς περίπτωσιν μεγάλης διαφορᾶς πιέσεων ἡ τελικὴ θερμοκρασία πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ δι'ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (7).

Ἐὰν δι' ἀέριον διατίθεται διάγραμμα T(P,H), εἰς τὸ ὁποῖον ἡ θερμοκρασία δίδεται ὡς συνάρτησις τῆς πιέσεως διὰ διαφόρους τιμὰς ἐνθαλπίας (διάγραμμα ἰσοενθαλπικῶν καμπυλῶν, ὡς τὸ τοῦ σχήματος 2), διὰ δεδομένην ἀρχικὴν θερμοκρασίαν, ἡ ἀρχικὴ πίεσις ἡ ὁποία δίδει τὸ καλύτερον ἀποτέλεσμα ψύξεως ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ σημεῖον τομῆς τῆς ἰσοθέρμου καὶ τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς.

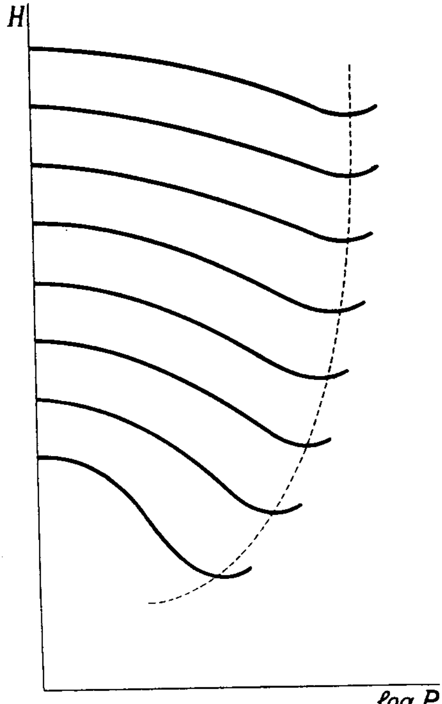
Ἐὰν δίδεται διάγραμμα H(P,T), ὡς τὸ τοῦ σχήματος (6), ὁ ὑπολογισμὸς εἶναι ἁπλοῦς. Αἱ κλίσεις τῶν ἰσοθέρμων εἰς τὸ διάγραμμα τοῦτο ἔχουν σημεῖον ἀντίθετον τῶν ἀντιστοίχων ἰσοενθαλπικῶν εἰς τὸ διάγραμμα T,P, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (8). Ἑπομένως τὰ μέγιστα εἰς τὰς ἰσοενθαλπικὰς τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (2) ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐλάχιστα τῶν ἰσοθέρμων εἰς διάγραμμα H, logP, ὁ δὲ γεωμετρικὸς τόπος τῶν ἐλαχίστων ὁρίζει τὴν καμπύλην ἀναστροφῆς. Καθορίζοντες διὰ δεδομένην ἀρχικὴν θερμοκρασίαν τὴν πλέον εὐνοϊκὴν ἀρχικὴν πίεσιν, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν τομὴν τῆς ἰσοθέρμου (τῆς διερχομένης διὰ τῆς ἀρχικῆς θερμοκρασίας) μετὰ τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς, φέρομεν ἐκ τοῦ σημείου τούτου παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν P (ἰσοενθαλπικὴν) μέχρι τῆς τελικῆς πιέσεως. Ἡ τελικὴ θερμοκρασία προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἰσοθέρμου τῆς διερχομένης διὰ τῆς πιέσεως αὐτῆς.



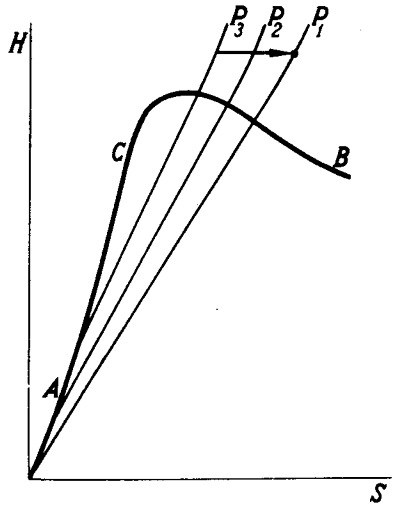
Σχῆμα 9.8.5. Καμπύλη ἀναστροφῆς φαινομένου Joule - Thomson.

Τέλος ὁ ὑπολογισμὸς δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐκ διαγράμματος H(S,P), γνωστοῦ ὡς διαγράμματος Mollier. Τὸ διάγραμμα τοῦτο πλεονεκτεῖ κατὰ τὸ ὅτι ἡ ἐνθαλπία εἰς ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς S, P εἶναι θεμελιώδης συνάρτησις καὶ ἑπομένως ἐκ ταύτης δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ὅλαι αἱ ὑπόλοιποι θερμοδυναμικαὶ συναρτήσεις καὶ μεταβληταί.

Εἰς τὸ σχῆμα (7) παρίστανται σχηματικῶς μερικαὶ ἰσοβαρεῖς εἰς διάγραμμα H, S.



Σχῆμα 9.8.6. Ἰσόθερμοι ἀερίου εἰς διάγραμμα H, logP.



Σχῆμα 9.8.7. Ἰσοβαρεῖς ἀερίου εἰς διάγραμμα H, S.

Ἡ καμπύλη ACB εἶναι ἡ ὁριακὴ καμπύλη, ἡ διαχωρίζουσα τὰς ὁμοιογενεῖς καταστάσεις ἐκ τῶν ἑτερογενῶν. Τὸ τμῆμα AC ἀποτελεῖ τὴν ὁριακὴν καμπύλην πρὸς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν, ἐνῶ τὸ BC τὴν ὁριακὴν καμπύλην πρὸς τὴν ἀέριον, συναντῶνται δὲ τὰ δύο τμήματα εἰς τὸ κρίσιμον σημεῖον C. Τὸ τμῆμα τοῦ διαγράμματος τὸ κείμενον κάτωθεν καὶ δεξιὰ τῆς ὁριακῆς καμπύλης ἀντιστοιχεῖ εἰς ἑτερογενεῖς καταστάσεις, τὸ δὲ ὑπόλοιπον εἰς ὁμοιογενεῖς ὑγρὰς ἢ ἀερίους καταστάσεις, μὴ διακρινομένας κατὰ τρόπον σαφῆ (ἡ μετάβασις ἐκ τῆς μιᾶς πρὸς τὴν ἄλλην γίνεται κατὰ τρόπον συνεχῆ). Ἡ κλίσις τῶν ἰσοβαρῶν δίδει τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν $\left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T\right]$. Ἐὰν ἐκ τινος σημείου ἰσοβαροῦς, δηλαδὴ ἐκ τινος καταστάσεως δεδομένης πιέσεως καὶ θερμοκρασίας, ἀχθῇ παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν S (ἰσοενθαλπική), ἡ τελικὴ θερμοκρασία δύναται νὰ εὑρεθῇ ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ἰσοβαροῦς εἰς τὴν ὁποίαν κεῖται ἡ νέα κατάστασις. Οὕτω δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ψυκτικὸν ἀποτέλεσμα κατὰ Joule - Thomson.

Ἡ ἐκτόνωσις κατὰ Joule - Thomson, ὁμοῦ μετὰ τῆς ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως, ἀποτελοῦν τὰς δύο κυριωτέρας μεθόδους ψύξεως.

Κατὰ τὴν ἀδιαβατικὴν ἐκτόνωσιν, ἐὰν αὕτη διεξαχθῇ ἀντιστρεπτῶς καὶ ἑπομένως ἰσοεντροπικῶς, ἔχομεν:

$$S(T_1, P_1) = S(T_2, P_2) \tag{9.8.24}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (24) προσδιορίζεται ἡ T_2, ἐὰν δίδωνται αἱ T_1, P_1 καὶ P_2. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἡ (24) δίδει:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \tag{9.8.25}$$

ὅπου γ ὁ λόγος $\frac{c_P}{c_V}$ κυμαινόμενος μεταξὺ 5/3, διὰ μονοατομικὸν ἀέριον, καὶ τῆς μονάδος, ὡς ὁριακῆς τιμῆς, διὰ πολυατομικὰ μόρια. Οὕτως ἡ ἀδιαβατικὴ ἐκτόνωσις εἶναι περισσότερον ἀποτελεσματικὴ διὰ μονοατομικὰ μόρια, ἡ ἀποτελεσματικότης δὲ ταύτης ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς πολυατομικότητος τοῦ μορίου. Διὰ $P_1 = 50$ ἀτμόσφαιραι, $P_2 = 1$ ἀτμόσφαιρα καὶ $T_1 = 300\,K$, ἡ ἐξίσωσις (25) δίδει τιμὰς $T_2 = 63\,K$ διὰ $\gamma = 5/3$ καὶ $98\,K$ διὰ $\gamma = 7/5$. Ὁ ὑπολογισμὸς εἰς πραγματικὰ ἀέρια θὰ βασισθῇ ἐπὶ τῆς ἐξισώσεως (24), χρησιμοποιουμένης πρὸς τοῦτο καταλλήλου καταστατικῆς ἐξισώσεως.

Τὸ διὰ τῆς ἐκτονώσεως κατὰ Joule - Thomson ψυκτικὸν ἀποτέλεσμα εἶναι πολὺ μικρότερον τοῦ ἀντιστοίχου εἰς ἀδιαβατικὰς ἐκτονώσεις. Οὕτω διὰ τὸ αἰθυλένιον ἐὰν $P_1 = 50$ ἀτμόσφαιραι, $P_2 = 1$ ἀτμόσφαιρα καὶ $T_1 = 300\,K$, ἡ T_2 εὑρίσκεται ἴση πρὸς $240\,K$. Πρὸς τούτοις ἡ ἐκτόνωσις αὕτη εἶναι θερμοδυναμικῶς ἀνεπαρκής, δοθέντος ὅτι δὲν δύναται νὰ ψύξῃ ἀέριον θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῆς μεγίστης θερμοκρασίας ἀναστροφῆς. Ὑπερτερεῖ ὅμως τῆς ἀδιαβατικῆς ἐκτονώσεως κατὰ τὸ ὅτι εἶναι ἀπηλλαγμένη τῶν πολυπλόκων μηχανικῶν προβλημάτων μὲ τὰ ὁποῖα εἶναι συνυφασμένη ἡ τελευταία, ἰδιαιτέρως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας ἡ ἀντιμετώπισις προβλημάτων λιπάνσεως τῶν κινητῶν τμημάτων εἶναι ἰδιαιτέρως δυσχερής. Οὕτως ἡ εἰς τὴν μέθοδον Linde χρησιμοποιουμένη ἐκτόνωσις κατὰ Joule - Thomson ἀπετέλει, μέχρι πρό τινος, μοναδικὴν μέθοδον ὑγροποιήσεως τῶν μονίμων ἀερίων.

Τὸ φαινόμενον Joule - Thomson προσφέρει πρὸς τούτοις μέθοδον βαθμολογίας εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν κλίμακα οἱασδήποτε ἐμπειρικῆς κλίμακος θ. Ἐὰν μ'_J καὶ c'_P εἶναι ὁ συντελεστὴς Joule - Thomson καὶ ἡ θερμοχωρητικότης, μετρηθέντα εἰς τὴν ἐμπειρικὴν κλίμακα, ἔχομεν:

$$\mu'_J(\theta, P) = \left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_h = \frac{d\theta}{dT}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \mu_J \frac{d\theta}{dT} \tag{9.8.26}$$

$$c'_P(\theta, P) = \left(\frac{\partial h}{\partial\theta}\right)_P = \frac{dT}{d\theta}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P\frac{dT}{d\theta} \tag{9.8.27}$$

Ὁμοίως:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{d\theta}{dT}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \tag{9.8.28}$$

Εἰσάγοντες τὰς (26), (27) καὶ (28) εἰς τὴν (8) ἔχομεν:

$$\mu'_J(\theta, P) = \frac{1}{c'_P(\theta, P)}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{d\theta}{dT} - v\right] \tag{9.8.29}$$

ἢ

$$\frac{1}{T}\,\frac{dT}{d\theta} = \left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{1}{\mu'_J c'_P + v} \tag{9.8.30}$$

Ἅπαντα τὰ μεγέθη εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξισώσεως εἶναι πειραματικῶς μετρήσιμα διὰ τοῦ ἐμπειρικοῦ θερμομέτρου. Ὁλοκληρώνοντες τὴν (30), μεταξὺ δύο οἱωνδήποτε θερμοκρασιῶν, ἔχομεν:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P \frac{d\theta}{\mu'_J c'_P + v} \tag{9.8.31}$$

Τὸ ἀποτέλεσμα ἁπλοποιεῖται εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἐμπειρικὴ κλῖμαξ θερμοκρασίας εἶναι ἡ τοῦ ἀερικοῦ θερμομέτρου ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὁριζομένη διὰ τῆς ἐξισώσεως $\theta = Av$, ὅπου A σταθερά, διεξαχθοῦν δὲ τὰ πειράματα Joule - Thomson μὲ τὸ αὐτὸ ἀέριον τὸ χρησιμοποιηθὲν εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ ἀερικοῦ θερμομέτρου. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἔχομεν $\left(\frac{\partial v}{\partial\theta}\right)_P = \frac{v}{\theta}$ καὶ ἡ (31) γράφεται:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\frac{d\theta}{\theta f(\theta)} \tag{9.8.32}$$

ὅπου

$$f(\theta) = 1 + \frac{\mu'_J c'_P}{v}.$$

Οὕτως ἐὰν T_1, θ_1 ἀντιστοιχοῦν εἰς σταθερὸν σημεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐξ ὁρισμοῦ ἀμφότεραι αἱ τιμαὶ συμπίπτουν, ἡ θερμοκρασία θ_2 δύναται νὰ ὑπολογισθῇ εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν κλίμακα δι' ἀριθμητικῆς ὁλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως (32).

§ 9.9. Ἰσορροπία μεταξὺ δύο φάσεων. Ἐξίσωσις Clapeyron

Πᾶσα καθαρὰ οὐσία δύναται τὰ ὑπάρξῃ εἰς τρεῖς τουλάχιστον φάσεις: τὴν ἀέριον, τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν στερεάν. Πλεῖσται ὅμως οὐσίαι δύνανται νὰ ὑπάρξουν εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς στερεὰς φάσεις, ὡς π.χ. ὁ πάγος, τὸ θεῖον, ὁ ἄνθραξ κλπ. Αἱ διάφοροι στερεαὶ φάσεις μιᾶς οὐσίας ὀνομάζονται συνήθως *ἀλλοτροπικαὶ μορφαί*.

Συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα τῶν φάσεων εἰς σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ δὲν δύνανται νὰ ὑπάρξουν ἐν ἰσορροπίᾳ περισσότεραι τῶν τριῶν φάσεων. Εἰς περίπτωσιν συνυπάρξεως τριῶν φάσεων οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τοῦ συστήματος μηδενίζονται καὶ ἑπομένως ἡ ἐντατικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος καθορίζεται πλήρως ἀπὸ τὰς συνθήκας συνυπάρξεως. Ἡ συνθήκη συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπίᾳ δύο φάσεων παρέχει εἰς τὸ σύστημα ἕνα θερμοδυναμικὸν βαθμὸν ἐλευθερίας, δηλαδὴ μίαν ἀνεξάρτητον μεταβλητήν, ἡ τιμὴ τῆς ὁποίας, ὁμοῦ μὲ τὴν συνθήκην συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων, καθορίζει πλήρως τὰς τιμὰς τῶν ἐντατικῶν ἰδιοτήτων τοῦ συστήματος. Οὕτως ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος καθορίζεται ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ ἀντιστρόφως. Ἐπίσης καὶ αἱ ὑπόλοιποι ἐντατικαὶ ἰδιότητες, ὡς αἱ γραμμομοριακαὶ ἰδιότητες καὶ αἱ πυκνότητες ὑπὸ γενικωτέραν ἔννοιαν (ἀνὰ μονάδα ὄγκου ἐκτατικαὶ ἰδιότητες), καθορίζονται ἐκ τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς πιέσεως.

Ὁ κανὼν τῶν φάσεων δὲν καθορίζει τὴν περιοχὴν πιέσεων καὶ θερμοκρασιῶν εἰς τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν. Γενικῶς τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀντιμετωπίζεται πειραματικῶς. Εἰδικώτερον εἰς τὴν περίπτωσιν διφασικοῦ συστήματος, ἐξ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, εἶναι δυνατὸν ἐκ τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως νὰ καθορισθῇ, τουλάχιστον ποιοτικῶς, ἡ περιοχὴ πιέσεων καὶ θερμοκρασιῶν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα εἶναι διφασικόν. Οὕτω, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον (9.3), ἐφαρμογὴ τῆς γεωμετρικῆς συνθήκης (9.3.9) εἰς ἑκάστην τῶν ἰσοθέρμων τῆς οἰκείας καταστατικῆς ἐξισώσεως δύναται νὰ προσδιορίσῃ τὴν περιοχήν, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἔχομεν συνύπαρξιν ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Χαρακτηριστικὴ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι ἡ ὕπαρξις μιᾶς ὁριακῆς ἰσοθέρμου, τῆς κρισίμου, ἄνω τῆς ὁποίας συνύπαρξις ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως εἶναι ἀδύνατος. Δὲν ἔχει διαπιστωθῆ ἀνάλογος κρίσιμος ἰσόθερμος διὰ τὴν συνύπαρξιν ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Εἶναι μᾶλλον βέβαιον ὅτι δὲν ὑφίσταται ἀνάλογος περιορισμὸς εἰς τὴν συνύπαρξιν τῶν φάσεων τούτων.

Εἰς τὸν γεωμετρικὸν χῶρον τῶν $c+1$ ἐντατικῶν συντεταγμένων καὶ ἑπομένως τῶν δύο συντεταγμένων διὰ σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ, περιοχαὶ δύο διαστάσεων (ἐπιφάνειαι) παριστοῦν ὁμοιογενεῖς καταστάσεις, περιοχαὶ μιᾶς διαστάσεως (γραμμαὶ) παριστοῦν καταστάσεις συνυπάρξεως δύο φάσεων καὶ τέλος περιοχαὶ μηδενικῆς διαστάσεως (σημεῖα), συνύπαρξιν τριῶν φάσεων.

Ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις ἡ καθορίζουσα τὸν τρόπον τῆς ἐξαρτήσεως τῆς πιέσεως ἀπο τὴν θερμοκρασίαν διὰ διφασικὸν σύστημα ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἐν ἰσορροπίᾳ, δηλαδὴ ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως δύο φάσεων, δύναται νὰ προκύψῃ ὡς ἀκολούθως :

Εἰς ἑτερογενὲς σύστημα, ἐκ μὴ ἀντιδρώντων συστατικῶν, πρέπει εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας νὰ πληροῦνται αἱ συνθῆκαι τῶν ἐξισώσεων (7.6.21). Ἢ ἄλλως ἐὰν θεωρήσωμεν ὡς ἐπιβεβλημένας συνθήκας τὴν ὕπαρξιν θερμικῆς καὶ ὑδροστατικῆς ἰσορροπίας, καὶ χρησιμοποιήσωμεν ὡς θεμελιώδη ἐξίσωσιν τὴν $G = G(P, T, n_1, \ldots, n_c)$, ἡ συνθήκη ἰσορροπίας διφασικοῦ συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\mu^{\alpha}(P, T) = \mu^{\beta}(P, T) \qquad (9.9.1)$$

ὅπου α καὶ β παριστοῦν τὰς δύο ἐν ἰσορροπίᾳ φάσεις.

Διὰ τὸ διαφορικὸν τῆς συναρτήσεως $\mu(P, T)$, λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὰς (9.5.7) καὶ (9.5.8), ἔχομεν:

$$d\mu = -\,s dT + v dP \qquad (9.9.2)$$

Διὰ μεταβολὰς κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως τῶν δύο φάσεων ἡ (1) γράφεται :

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta} \qquad (9.9.3)$$

Ἡ σχέσις αὕτη, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (2), γίνεται:

$$-\,s^{\alpha}\, dT + v^{\alpha}\, dP = -\,s^{\beta}\, dT + v^{\beta}\, dP \qquad (9.9.4)$$

εἶτε:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{\beta} - s^{\alpha}}{v^{\beta} - v^{\alpha}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \qquad (9.9.5)$$

Εἰσάγοντες τὴν (9.5.5) εἰς τὴν (1) λαμβάνομεν :

$$h^{\alpha} - Ts^{\alpha} = h^{\beta} - Ts^{\beta} \qquad (9.9.6)$$

εἶτε:
$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T} \qquad (9.9.7)$$

Οὕτως ἡ (5) γράφεται :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \tag{9.9.8}$$

ὅπου Δs, Δh καὶ Δv ἡ διαφορὰ εἰς τὴν γραμμομοριακὴν ἐντροπίαν, γραμμομοριακὴν ἐνθαλπίαν καὶ γραμμομοριακὸν ὄγκον ἀντιστοίχως μεταξὺ τῶν φάσεων α καὶ β. Ἡ Δs ὀνομάζεται καὶ ἐντροπία μεταβάσεως ἢ μετατροπῆς γενικῶς, εἰδικώτερον δὲ ἐντροπία ἐξατμίσεως, τήξεως, ἐξαχνώσεως ἢ ἀλλοτροπικῆς μεταβάσεως, ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν φάσεων α καὶ β. Ἐπίσης ἡ Δh ὀνομάζεται ἐνθαλπία μεταβάσεως ἢ μετατροπῆς διαφοροποιουμένη καὶ αὕτη, ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν φάσεων α καὶ β, εἰς ἐνθαλπίαν ἐξατμίσεως, τήξεως κλπ. Ἡ ἐξίσωσις (8) εἶναι γνωστὴ ὡς *ἐξίσωσις Clapeyron.*

Ἡ ἐνθαλπία μετατροπῆς ὀνομάζεται συνηθέστερον καὶ θερμότης μετατροπῆς (θερμότης ἐξατμίσεως, τήξεως κλπ.). Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ὑπενθυμίζομεν τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον (5.4) καὶ συγκεκριμένως ὅτι ἰσχύει $\Delta h = q$, ἐφ᾽ ὅσον οὐδὲν ἄλλο ἔργον πλὴν τοῦ ἔργου ἐκτονώσεως παράγεται ὑπὸ τοῦ συστήματος, τὸ δὲ ἔργον τοῦτο, ἴσον πρὸς $P\Delta v$, ἀπαιτεῖ ὄχι μόνον αἱ δύο καταστάσεις, δηλαδὴ ἡ πρὸ καὶ ἡ μετὰ τὴν μετατροπὴν μιᾶς ποσότητος οὐσίας ἐκ τῆς φάσεως α εἰς τὴν φάσιν β, νὰ εἶναι ἰσοβαρεῖς (παρεμπιπτόντως δὲ καὶ ἰσόθερμοι) ἀλλὰ καὶ ἡ διεργασία τῆς μετατροπῆς νὰ εἶναι ἐπίσης ἰσοβαρής.

Πρὸς διευκρίνισιν τῆς ὡς ἄνω διαφορᾶς, μεταξὺ ἰσοβαρῶν ἁπλῶς καταστάσεων καὶ ἰσοβαροῦς διεργασίας μετατροπῆς, ἀναφερόμεθα εἰς τὸ ἑξῆς πείραμα: φιαλίδιον περιέχον ὑγρὸν ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν ἀτμῶν του εὑρίσκεται εἰς δοχεῖον κενόν, τὸ δὲ ὅλον σύστημα εἰς ἀποθήκην θερμότητος δεδομένης θερμοκρασίας. Θραύομεν τὸ φιαλίδιον, μὲ ἀποτέλεσμα μέρος τοῦ ὑγροῦ νὰ ἐξατμισθῇ (ἡ ποσότης τοῦ ὑγροῦ ὡς καὶ ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου ἔχουν ἐπιλεγῆ οὕτως, ὥστε νὰ μὴ ἐξατμισθῇ πλήρως τὸ ὑγρόν). Αἱ δύο καταστάσεις εἶναι ἰσοβαρεῖς, δεδομένου ὅτι ἡ θερμοκρασία δὲν μετεβλήθη, ἑπομένως καὶ ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ δὲν μετεβλήθη. Ἐν τούτοις ἡ διεργασία δὲν ἐγένετο ἰσοβαρῶς. Ἡ ἐξίσωσις (5.4.6) ἐξακολουθεῖ νὰ ἰσχύῃ, ἐὰν θέσωμεν $w_x = 0$. Ἡ ἐξίσωσις ὅμως (5.4.7) δὲν ἰσχύει. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἔργον ἐκτονώσεως δὲν παρήχθη. Ἑπομένως θέτοντες εἰς τὴν (5.4.6) $w_v = 0$ καὶ $w_x = 0$, λαμβάνομεν: $\Delta h = q + P\Delta v$. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι εἰς μὴ ἰσοβαρῆ διεργασίαν, ἔστω καὶ ἐὰν αἱ καταστάσεις εἶναι ἰσοβαρεῖς, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας εἶναι διάφορος τῆς ἀπορροφουμένης θερμότητος. Γράφοντες $q = \Delta h - P\Delta v$ καὶ συγκρίνοντες τὴν σχέσιν αὐτὴν μὲ τὴν (5.4.5) λαμβάνομεν $q = \Delta u$. Δηλαδὴ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὡς ἄνω περιγραφέντος πειράματος ἡ θερμότης ἰσοῦται μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Τοῦτο ἀποδεικνύεται καὶ ἀπ᾽εὐθείας δι᾽ ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως $\Delta u = q - w$.

Δεδομένου ὅτι τὸ ὑγρὸν ἐξητμίσθη εἰς χῶρον κενόν, ἔργον δὲν παρήχθη καὶ ἑπομένως $\Delta u = q$.

Αἱ ἐξισώσεις (5) καὶ (8) δὲν εἶναι ἰσοδύναμοι, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ (5) εἶναι γενικωτέρα. Ὡς ἀφετηρία διὰ τὴν παραγωγὴν αὐτῆς ἐχρησιμοποιήθη ἡ (1), ἡ ὁποία προβλέπει συνύπαρξιν ἐν ἰσορροπίᾳ τῶν φάσεων α καὶ β. Εἰς τὴν αὐτὴν ἐξίσωσιν καταλήγομεν χρησιμοποιοῦντες ἀντὶ τῆς (1) τὴν $\mu^\beta - \mu^\alpha =$ σταθ., ἡ ὁποία ἐπίσης δίδει τὴν (3) καὶ ἐξ αὐτῆς τὴν (5). Δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις (5) ἰσχύει ὄχι μόνον διὰ δύο φάσεις ἐν ἰσορροπίᾳ, ἀλλὰ γενικώτερον διὰ δύο φάσεις εἰς τὸ διάγραμμα P, v αἱ ὁποῖαι διατηροῦν σταθερὰν διαφορὰν χημικοῦ δυναμικοῦ. Ἡ ἐξίσωσις ὅμως (8), δοθέντος ὅτι διὰ τὴν παραγωγήν της ἐγένετο χρῆσις τῆς (6) καὶ ἑπομένως τῆς (1), ἰσχύει μόνον διὰ φάσεις ἐν ἰσορροπίᾳ

Ἡ ἐξίσωσις (8) δύναται νὰ προκύψη καὶ ἄνευ παρεμβολῆς τῆς (7) ὡς ἀκολούθως: διαιροῦντες ἀμφότερα τὰ μέλη τῆς (1) διὰ τῆς θερμοκρασίας ἔχομεν:

$$\frac{\mu^\alpha}{T} = \frac{\mu^\beta}{T} \qquad (9.9.9)$$

Ἑπομένως διὰ μεταβολὰς κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως ἰσχύει:

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu^\alpha}{T}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu^\alpha}{T}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \frac{\mu^\beta}{T}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \frac{\mu^\beta}{T}}{\partial P}\right)_T dP \qquad (9.9.10)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὰς (9.5.9) καὶ (9.5.7) δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν (10) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$-\frac{h^\alpha}{T^2} dT + \frac{v^\alpha}{T} dP = -\frac{h^\beta}{T^2} dT + \frac{v^\beta}{T} dP \qquad (9.9.11)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας προκύπτει καὶ πάλιν ἡ (8), δηλαδὴ ἡ ἐξίσωσις Clapeyron, ἀποτελεῖ δὲ αὕτη τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν τῆς καμπύλης συνυπάρξεως μεταξὺ δύο φάσεων. Εἶναι μία ἀπολύτως γενικὴ θερμοδυναμικὴ ἐξίσωσις.

Ἡ ἐξίσωσις Clapeyron, ἐφαρμοζομένη μεταξὺ ὑγρᾶς L καὶ στερεᾶς S φάσεως, γράφεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^L - h^S}{T(v^L - v^S)} = \frac{\Delta h_f}{T(v^L - v^S)} = \frac{\Delta s_f}{(v^L - v^S)} \qquad (9.9.12)$$

ὅπου Δh_f ἡ θερμότης τήξεως καὶ Δs_f ἡ ἐντροπία τήξεως. Δεδομένου ὅτι ἡ Δh_f εἶναι πάντοτε θετικὴ (ἡ ἐνθαλπία αὐξάνεται κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ φάσεως εὐσταθοῦς εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν εἰς φάσιν εὐσταθῆ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν), ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως εἶναι θετική, ἐὰν $v^L > v^S$ καὶ ἀρνητικὴ ἐὰν $v^L < v^S$. Εἰς τὰς πλείστας τῶν οὐσιῶν εἶναι θετική. Εἰς ὀλίγας περιπτώσεις, ἐκ τῶν ὁποίων σημαντικωτέρα εἶναι ἡ περίπτωσις τοῦ ὕδατος καὶ γενικῶς οὐσιῶν τῶν ὁποίων ἡ δομὴ τῆς στερεᾶς φάσεως εἶναι χαλαρά, ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως εἶναι ἀρνητική. Οὕτω τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς πιέσεως.

Ἀνάλογος εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (12), εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἀμφότεραι αἱ συμπεπυκνωμέναι φάσεις εἶναι στερεαὶ (ἀλλοτροπικαὶ μορφαί). Ἀρκεῖ εἰς αὐτὴν νὰ τεθῇ ἀντὶ τῆς h^L (ἢ s^L) ἡ στερεὰ φάσις ἡ εὐσταθεστέρα εἰς τὴν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν.

Εἰς τὰς συμπεπυκνωμένας φάσεις οἱ γραμμομοριακοὶ ὄγκοι ἔχουν τιμὰς μικράς, αἱ δὲ διαφοραὶ αὐτῶν εἶναι ἔτι μικρότεραι. Ἑπομένως ἡ ἐπίδρασις τῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς θερμοκρασίας ἰσορροπίας (θερμοκρασίας τήξεως) διφασικοῦ συστήματος εἶναι πολὺ μικρά. Οὕτω διὰ τὸ ὕδωρ, θέτοντες εἰς τὴν (12) τὰς ἀντιστοίχους τιμάς, λαμβάνομεν :

$$-\frac{dP}{dT} = \frac{22\,\mathrm{JK^{-1}mole^{-1}}}{(19.6-18.0)\mathrm{cm^3mole^{-1}}} = \frac{22\,\mathrm{JK^{-1}}}{1.6\,\mathrm{cm^3}} = 136\,\mathrm{atm\,K^{-1}} \qquad (9\,9.13)$$

Ἑπομένως μεταβολὴ τῆς πιέσεως κατὰ μίαν ἀτμόσφαιραν ἐπηρεάζει τὴν θερμοκρασίαν τήξεως κατὰ μερικὰ χιλιοστὰ τοῦ βαθμοῦ. Οὕτω τὸ κανονικὸν σημεῖον τήξεως (σημεῖον τήξεως ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας) δύναται νὰ θεωρηθῇ, εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων, ὡς ἀνεξάρτητον τῆς πιέσεως.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως ἡ (8) γράφεται :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^G - h^L}{T(v^G - v^L)} = \frac{\Delta h_e}{T(v^G - v^L)} \qquad (9.9.14)$$

Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δύναται νὰ μετασχηματισθῇ ὑπὸ τὰς ἀκολούθους δύο προσεγγίσεις: πρῶτον νὰ παραλειφθῇ ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἔναντι τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ἀερίου φάσεως καὶ δεύτερον νὰ θεωρηθῇ ἡ ἀέριος φάσις ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. (Εἶναι οὐσιῶδες νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ κεκορεσμένος ἀτμὸς συμπιεζόμενος ἰσοθέρμως ὑγροποιεῖται καὶ ἑπομένως δὲν δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰδανικὸν ἀέριον. Ἀλλ' ἐφ' ὅσον ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀτμῶν κατὰ μῆκος τῆς καμπύλης συνυπάρξεως καὶ ἐφ' ὅσον ἡ πίεσις εἶναι χαμηλή, ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι ἱκανοποιητική. Βεβαίως εἰς ὑψηλοτέρας πιέσεις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀκριβεστέρα καταστατικὴ ἐξίσωσις).

Ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω δύο προϋποθέσεις δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$v^G - v^L \simeq v^G \simeq \frac{RT}{P} \tag{9.9.15}$$

Εἰσαγωγὴ τῆς (15) εἰς τὴν (14) δίδει:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \tag{9.9.16}$$

ἢ ἄλλως:

$$\frac{d\ln P}{d\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_e}{R} \tag{9.9.17}$$

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως προκύπτει ὅτι ἡ καμπύλη $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ἔχει εἰς ἕκαστον σημεῖον κλίσιν ἴσην πρὸς $-\frac{\Delta h_e}{R}$. Οὕτως, ἐκ μετρήσεων τῆς τάσεως ἀτμῶν ὑγροῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν θερμότητα ἐξατμίσεως τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ ἐξίσωσις (17) προσφέρει, πρὸς τούτοις, μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς γραμμομοριακῆς μάζης τῶν ἀτμῶν. Οὕτως ἐὰν μετρηθῇ πειραματικῶς ἡ ἀνὰ γραμμάριον θερμότης ἐξατμίσεως ἑνὸς ὑγροῦ καὶ διὰ τῆς τιμῆς αὐτῆς διαιρεθῇ ἡ ἐκ μετρήσεων τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ὑπολογισθεῖσα γραμμομοριακὴ θερμότης ἐξατμίσεως, τὸ πηλίκον τῆς διαιρέσεως αὐτῆς ἰσοῦται προφανῶς μὲ τὴν γραμμομοριακὴν μᾶζαν.

Ἀκριβῶς ἀνάλογος εἶναι καὶ ἡ ἐπεξεργασία τῆς ἰσορροπίας μεταξὺ στερεᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (16) γράφεται:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta h_s}{RT^2} \tag{9.9.18}$$

ὅπου Δh_s ἡ θερμότης ἐξαχνώσεως τοῦ στερεοῦ.

§ 9.10. Τριπλοῦν σημεῖον. Διαγράμματα φάσεων

Διὰ τὴν περίπτωσιν συνυπάρξεως ἐν ἰσορροπίᾳ τριῶν φάσεων, ἔστω τῶν α, β καὶ γ, κατὰ τὸν κανόνα τῶν φάσεων οἱ βαθμοὶ ἐλευθερίας τοῦ συστήματος μηδενίζονται. Μὲ ἄλλας λέξεις ἡ συνθήκη τῆς συνυπάρξεως τῶν τριῶν φάσεων εἶναι ἐπαρκὴς διὰ τὸν πλήρη καθορισμὸν τῆς ἐντατικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ ἰσχύουν εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, ἀντὶ τῆς (9.9.1), αἱ ἐξισώσεις:

$$\mu^{\alpha}(T, P) = \mu^{\beta}(T, P) = \mu^{\gamma}(T, P) \qquad (9.10.1)$$

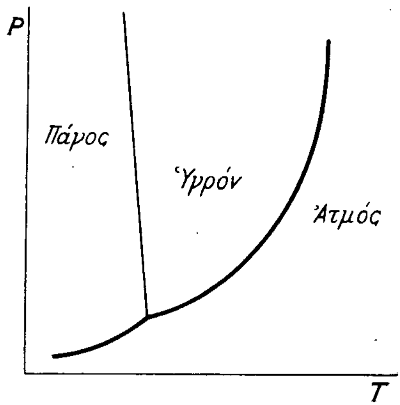
Αἱ δύο αὗται ἐξισώσεις προσδιορίζουν πλήρως τὰς τιμὰς τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως, εἰς τὰς ὁποίας αἱ τρεῖς φάσεις δύνανται νὰ συνυπάρχουν ἐν ἰσορροπίᾳ. Εἰς διάγραμμα P, T ἡ κατάστασις τῆς συνυπάρξεως τῶν τριῶν φάσεων ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ σημεῖον τομῆς δύο ἐκ τῶν καμπυλῶν συνυπάρξεως μεταξὺ δύο φάσεων, π. χ. μεταξὺ τῶν καμπυλῶν ἐξατμίσεως καὶ ἐξαχνώσεως ἢ τήξεως. Τὸ σημεῖον τομῆς καλεῖται *τριπλοῦν σημεῖον*.

Γενικῶς ἐὰν εἶναι γνωστὴ ἡ ἐξίσωσις $\mu = \mu(P, T)$ δι' ἑκάστην τῶν φάσεων εἰς τὰς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρξη μία οὐσία, ἐφαρμογὴ τῆς (1) δι' ἑκάστην τριάδα φάσεων καθορίζει τὴν κατάστασιν τοῦ τριπλοῦ σημείου, ἐὰν βεβαίως προκύπτουν λύσεις φυσικῶς παραδεκταί, π. χ. θερμοκρασία θετικὴ καὶ πίεσις θετική, τουλάχιστον διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ μία τῶν φάσεων εἶναι ἀέριος, καθότι εἶναι ἀδιανόητος ἡ ὕπαρξις ἀερίου φάσεως ὑπὸ ἀρνητικὴν πίεσιν.

Ἐφ' ὅσον ἡ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν φάσεων ἀποκαθίσταται εὐκόλως, ὡς εἰς τὰς περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ μία τῶν φάσεων εἶναι ἀέριος ἢ ὑγρά, τὰ διαγράμματα φάσεων κατασκευάζονται πειραματικῶς, π.χ. διὰ μετρήσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν ὑγροῦ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Τριπλᾶ σημεῖα δύνανται νὰ ὑπάρξουν μεταξὺ στερεᾶς, ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, μεταξὺ δύο στερεῶν φάσεων καὶ μιᾶς ὑγρᾶς ἢ ἀερίου, μεταξὺ τριῶν στερεῶν φάσεων, σπανιώτερον δὲ μεταξὺ δύο ὑγρῶν καὶ μιᾶς ἀερίου ἢ στερεᾶς. Ἐπίσης τριπλοῦν σημεῖον δύναται νὰ ὑπάρξη καὶ εἰς περιοχήν, εἰς τὴν ὁποίαν καὶ αἱ τρεῖς φάσεις εἶναι μετασταθεῖς.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) δίδεται τὸ διάγραμμα φάσεων τοῦ ὕδατος, διὰ περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν δύνανται νὰ ὑπάρξουν ὕδωρ, ἀτμὸς καὶ ἡ συνήθης μορφὴ πάγου. Ἡ κλίσις τῆς καμπύλης τήξεως τοῦ πάγου, ὡς ἤδη ἐλέχθη, εἶναι ἀρνητική. Εἶναι ἐν τούτοις ἄκρως ἀπίθανον ὅτι αὕτη θὰ ἐξακολουθήση παραμένουσα ἀρνητική, δεδομένου ὅτι τελικῶς ἡ καμπύλη τήξεως θὰ ἔτεμνε τὸν ἄξονα τῶν P, ὁπότε εἰς ὑψηλὰς πιέσεις ἡ ὑγρὰ φάσις θὰ ἦτο ἡ σταθερωτέρα δι' ὁσονδήποτε χαμηλὰς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὑπὸ πίεσιν 2115 kg/cm² σχηματίζεται μία ἄλλη μορφὴ πάγου ἔχουσα καμπύλην τήξεως μὲ κλίσιν θετικήν. Πειραματικῶς



Σχ. 9.10.1. Διάγραμμα φάσεων ὕδατος.

ἔχει διαπιστωθῆ ἡ ὕπαρξις πέντε καὶ πιθανῶς ἕξ μορφῶν πάγου, ἐκ τῶν ὁποίων μερικαὶ μόνον δύνανται νὰ ὑπάρξουν ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὴν ὑγρὰν φάσιν.

Εἰς τὸ σχῆμα (2) δίδεται τὸ διάγραμμα τῶν φάσεων τοῦ θείου, μὲ τρία εὐσταθῆ τριπλᾶ σημεῖα, T_1, T_2, T_3 καὶ ἓν μετασταθές, T_4.

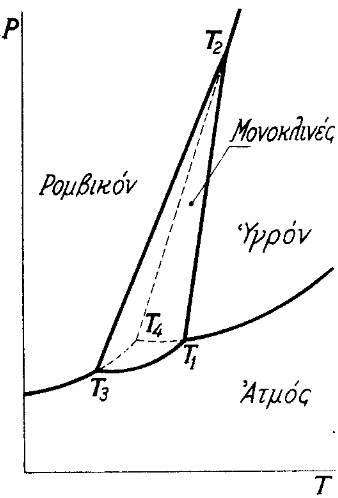
Εἰδικώτερον ταῦτα παριστοῦν:

T_1: ἰσορροπίαν μεταξὺ μονοκλινοῦς, ὑγροῦ καὶ ἀτμοῦ.

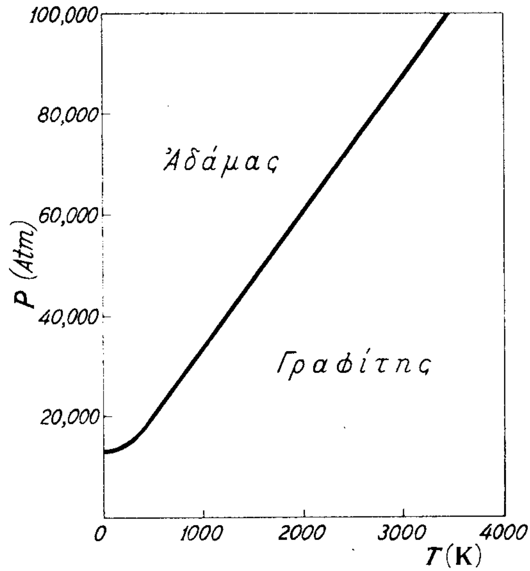
T_2: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, μονοκλινοῦς καὶ ὑγροῦ.

T_3: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, μονοκλινοῦς καὶ ἀτμοῦ.

T_4: ἰσορροπίαν μεταξὺ ρομβικοῦ, ὑγροῦ καὶ ἀτμοῦ. Εἰς τοῦτο καὶ αἱ τρεῖς φάσεις εἶναι μετασταθεῖς. Εἰς τὴν κατάστασιν αὐτὴν ἡ εὐσταθὴς φάσις εἶναι τὸ μονοκλινὲς θεῖον.



Σχῆμα 9.10.2.
Διάγραμμα φάσεων θείου



Σχῆμα 9.10.3.
Διάγραμμα φάσεων ἄνθρακος.

Εἰς τὸ σχῆμα (3) δίδεται τὸ διάγραμμα φάσεων τοῦ ἄνθρακος, εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν συνυπάρχουν αἱ ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ τοῦ γραφίτου καὶ τοῦ ἀδάμαντος. Διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν ὁ ἀδάμας ἀποτελεῖ τὴν εὐσταθεστέραν μορφὴν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις. Ἐν τούτοις ὁ ἀδάμας δύναται νὰ ὑπάρξῃ καὶ εἰς χαμηλὰς πιέσεις ὡς μετασταθὴς μορφή, ἰδιαιτέρως δὲ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας δύναται νὰ παραμείνῃ πρακτικῶς ἀναλλοίωτος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸν γραφίτην. Δύναται δηλαδὴ νὰ αὐξηθῇ ἡ πίεσις ἐπὶ τοῦ γραφίτου, οὕτως ὥστε διὰ δεδομένην θερμοκρασίαν νὰ ἀντιστοιχῇ αὕτη εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἀδάμας ἀποτελεῖ τὴν εὐσταθῆ μορφήν, χωρὶς ἐν τούτοις νὰ διαπιστωθῇ μετρήσιμος ταχύτης μετατροπῆς.

Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς δυνατότητος ἢ μὴ κατασκευῆς, πειραματικῶς, τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου καὶ ἀδάμαντος, αὕτη δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ θερμικῶν δεδομένων καὶ καταστατικῶν ἐξισώσεων ἀναφερομένων εἰς τὰς δύο μορφάς.

Οὕτω, κατ' ἀρχήν, ἐὰν ἡ ἐξίσωσις (9.7.9) ἐφαρμοσθῇ διὰ τὸν γραφίτην ἀφ' ἑνὸς καὶ διὰ τὸν ἀδάμαντα ἀφ' ἑτέρου, αἱ δὲ ἐξισώσεις αὗται εἰσαχθοῦν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (9.9.1), προκύπτει ἡ ζητουμένη ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως.

Ἁπλούστερον εἶναι νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀντὶ τῆς (9.7.9) ἡ (9.7.10). Λόγῳ ὅμως τῶν λίαν ὑψηλῶν πιέσεων (μέχρις 100000 atm), εἰς τὰς ὁποίας θὰ χρησιμοποιηθῇ αὕτη, πρέπει κατὰ τὴν παραγωγήν της νὰ χρησιμοποιηθῇ καταστατικὴ ἐξίσωσις προερχομένη μὲν ἐκ τῆς (9.7.2), ἀλλὰ περιέχουσα κατὰ τὴν εἰς σειρὰν ἀνάπτυξιν ἕνα τουλάχιστον ἐπὶ πλέον ὅρον. Τελικῶς ἡ προκύπτουσα ἐξίσωσις τῆς καμπύλης συνυπάρξεως εἶναι :

$$\Delta\mu(P,T) = \Delta\mu^{+}(0,T) + \int_0^P \Delta v(0,T)\,(1 + AP' + BP'^2)\,dP' = 0 \qquad (9.10.2)$$

ὅπου A καὶ B σταθεραί.

Ἡ $\Delta\mu^{+}(0,T)$ θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς ἐξισώσεως :

$$\Delta\mu^{+}(0,T) = \Delta h^{+}(0,T) - T\Delta s^{+}(0,T) \qquad (9.10.3)$$

Ἡ $\Delta h^{+}(0,T)$ εἴς τινα θερμοκρασίαν θὰ προσδιορισθῇ ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν θερμοτήτων καύσεως ἀδάμαντος καὶ γραφίτου. Ἐξ αὐτῆς δὲ καὶ ἐκ μετρήσεων τῶν γραμμομοριακῶν θερμοχωρητικοτήτων τοῦ γραφίτου καὶ τοῦ ἀδάμαντος, εἰς τὴν ἐνδιαφέρουσαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ $\Delta h\,(0,T)$ εἰς οἱανδήποτε θερμοκρασίαν.

Ὁμοίως ἡ $\Delta s^{+}(0,T)$ θὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῶν θερμοχωρητικοτήτων καὶ μὲ ἐφαρμογὴν τοῦ τρίτου νόμου τῆς θερμοδυναμικῆς, δηλαδὴ διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς συνθήκης $s\,(T=0)_{\alpha\delta} = s\,(T=0)_{\gamma\rho} = 0$.

Κατὰ τὸν ἐκτεθέντα τρόπον θὰ ὑπολογισθῇ ἡ $\Delta\mu^{+}(0,T)$ διὰ μίαν σειρὰν θερμοκρασιῶν. Ἑκάστη τῶν τιμῶν τούτων θὰ εἰσαχθῇ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) καὶ θὰ προσδιορισθῇ ἡ ἀντιστοιχοῦσα πίεσις. Αἱ τιμαὶ $\Delta v(0,T)$ προσδιορίζονται εἰς τὰς ἀντιστοίχους θερμοκρασίας ἐκ μετρήσεων δι' ἀκτίνων X καὶ ἐκ μετρήσεων τῶν συντελεστῶν διαστολῆς. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται αἱ τιμαὶ τῶν κατὰ τὸν περιγραφέντα τρόπον προσδιορισθέντων σημείων τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου καὶ ἀδάμαντος.

Πίναξ 9.10.1. Πειραματικῶς ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ σημείων τῆς καμπύλης συνυπάρξεως γραφίτου - ἀδάμαντος.

T / K	0	298.16	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
P / 10^3atm	13.5	16.15	18.25	20.5	23	26	28.5	31.5	34	37	39.5

Ἡ ἐξίσωσις τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος (3) διὰ θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῶν 1200 K, βάσει τῶν τιμῶν τοῦ Πίνακος (1), εἶναι $P = 7000 + 27T$ ἐὰν ἡ πίεσις μετρηθῇ εἰς ἀτμοσφαίρας.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος (3), εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλὰς πιέσεις ὁ ἀδάμας εἶναι ἡ εὐσταθεστέρα μορφή. Ἐν τούτοις γραφίτης φερόμενος εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν δὲν μετατρέπεται εἰς ἀδάμαντα, τουλάχιστον μὲ αἰσθητὴν ταχύτητα, ἰδιαιτέρως δὲ εἰς σχετικῶς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Ὁ Bridgman (1947) ὑπέβαλε τὸν γραφίτην εἰς πιέσεις τῆς τάξεως τῶν 400000 ἀτμοσφαιρῶν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου καὶ τῆς τάξεως τῶν 30000 ἀτμοσφαιρῶν εἰς θερμοκρασίας μέχρι 3000 K. Εἰς οὐδεμίαν τῶν περιπτώσεων ἐπέτυχε τὴν μετατροπὴν γραφίτου εἰς ἀδάμαντα. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ἡ χρονικὴ διάρκεια δὲν ὑπερέβαινε τὰ ὀλίγα δευτερόλεπτα. Ἡ μετατροπὴ ἀπαιτεῖ τὴν σύγχρονον ἐπιβολὴν ὑψηλῶν πιέσεων καὶ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν διὰ σημαντικὴν χρονικὴν διάρκειαν. Βελτίωσις εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς κατασκευῆς δοχείων ἀνθεκτικῶν εἰς ὑψηλὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας κατέστησε δυνατὴν τὴν κατασκευὴν ἀδάμαντος ἐκ γραφίτου. Οὕτω τὸ 1955 ὁ Bundy καὶ οἱ συνεργάται του, ὑποβαλόντες γραφίτην εἰς πίεσιν 100000 ἀτμοσφαιρῶν καὶ θερμοκρασίαν 2300 K ἐπὶ μερικὰς ὥρας, ἐπέτυχον τὴν παρασκευὴν μικρῶν ἀδαμάντων.

§ 9.11. Ἰσορροπία μεταξὺ δύο φάσεων ὑπὸ διάφορον πίεσιν

Εἰς τὴν παράγραφον (9.9) ἐξητάσθη ἡ περίπτωσις συνυπάρξεως δύο φάσεων ὑπὸ συνθήκας πλήρους ἰσορροπίας (θερμικῆς, ὑδροστατικῆς καὶ διαχύσεως). Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ περίπτωσις κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δύο φάσεις εὑρίσκονται ὑπὸ συνθήκας μερικῆς ἰσορροπίας. Συγκεκριμένως ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις $\mu^\alpha = \mu^\beta$ διὰ $T^\alpha = T^\beta$, ἀλλὰ $P^\alpha \neq P^\beta$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἀντὶ τῆς (9.9.1), ἔχομεν:

$$\mu^\alpha (T, P^\alpha) = \mu^\beta (T, P^\beta) \qquad (9.11.1)$$

καὶ ἑπομένως, ἀντὶ τῆς (9.9.4), τὴν ἐξίσωσιν:

$$-s^\alpha \, dT + v^\alpha \, dP^\alpha = -s^\beta \, dT + v^\beta \, dP^\beta \qquad (9.11.2)$$

ἤ
$$v^{\beta}\,dP^{\beta} - v^{\alpha}\,dP^{\alpha} = (s^{\beta} - s^{\alpha})dT = \Delta s dT \tag{9.11.3}$$

Ἰσχύει ὅμως ἡ ἐξίσωσις (9.9.6), καθότι αὕτη ἔχει ὡς προϋπόθεσιν τὴν (1) ὡς καὶ ἰσότητα θερμοκρασιῶν, συνθήκας ἰσχυούσας καὶ ἐνταῦθα. Ἑπομένως ἡ (3), μὲ χρῆσιν τῆς (9.9.7), γράφεται :

$$v^{\beta}\,dP^{\beta} - v^{\alpha}\,dP^{\alpha} = \frac{\Delta h}{T}\,dT \tag{9.11.4}$$

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4), τὸ διφασικὸν τοῦτο σύστημα ἔχει δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητὰς (δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας).

Ἡ πλέον ἐνδιαφέρουσα ἐφαρμογὴ τῆς (4) εἶναι ἐκείνη, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ εἰς μερικὴν ἰσορροπίαν συνυπάρχουσαι φάσεις εἶναι ἡ ὑγρὰ καὶ ἡ ἀέριος. Συμβολίζοντες τὴν ὑγρὰν διὰ τοῦ L καὶ τὴν ἀέριον διὰ τοῦ G, γράφομεν:

$$v^{G}\,dP^{G} - v^{L}\,dP^{L} = \frac{\Delta h_e}{T}\,dT \tag{9.11.5}$$

ὅπου Δh_e ἡ θερμότης ἐξατμίσεως.

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύστημα τηρεῖται ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἡ (5) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial P^{G}}{\partial P^{L}}\right)_T = \frac{v^{L}}{v^{G}} \tag{9.11.6}$$

Θεωροῦντες τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἰδανικὴν καὶ συνεπῶς γράφοντες εἰς τὴν (6), ἀντὶ τοῦ v^{G} τὸ ἴσον του $\frac{RT}{P^{G}}$, ἔχομεν:

$$\left(\frac{\partial \ln P^{G}}{\partial P^{L}}\right)_T = \frac{v^{L}}{RT} \tag{9.11.7}$$

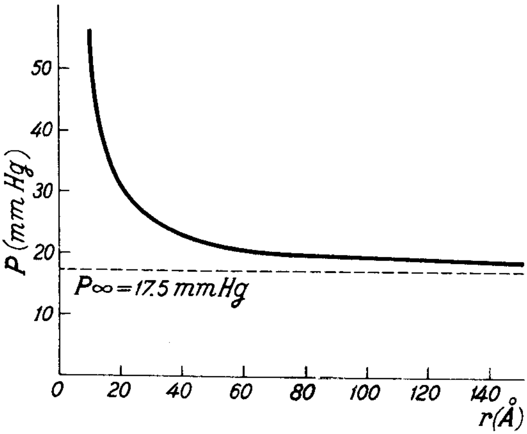
Ἡ τελευταία ἐξίσωσις δίδει τὴν ἐξάρτησιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ἀπὸ τὴν ἐπὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀσκουμένην πίεσιν.

Ἐὰν ἀντὶ τῆς θερμοκρασίας τηρηθῇ σταθερὰ ἡ ἐπὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀσκουμένη πίεσις P^{L}, λαμβάνομεν ἐκ τῆς (5) τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left(\frac{\partial \ln P^{G}}{\partial T}\right)_{P^{L}} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \tag{9.11.8}$$

θεωρουμένης τῆς ἀερίου φάσεως ὡς ἰδανικῆς. Ἡ τελευταία ἐξίσωσις εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν (9.9.16). Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι εἰς τὴν (8) δὲν παρέστη ἀνάγκη παραμελήσεως τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἔναντι τοῦ ἀντιστοίχου τῆς ἀερίου.

Ἡ ἄμεσος πειραματικὴ ἐπαλήθευσις τῶν ὡς ἄνω ἐξισώσεων ἀπαιτεῖ τὸν χωρισμὸν τῆς ὑγρᾶς ἀπὸ τὴν ἀέριον φάσιν δι' ἡμιπερατοῦ διαχωρίσματος ἐπιτρέποντος τὴν δίοδον τοῦ ἀτμοῦ μόνον. Ἡ κατασκευὴ ἑνὸς τοιούτου διαχωρίσματος, ἂν καὶ θεωρητικῶς μὴ ἀποκλειομένη, εἶναι δυσχερής.



Σχῆμα 9.11.1. Τάσις ἀτμῶν σταγόνος ὕδατος συναρτήσει τῆς ἀκτῖνος αὐτῆς εἰς 20° C.

Μίαν περίπτωσιν ἐφαρμογῆς τῆς (6) ἢ (7) δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν ἐὰν εἰς δοχεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον συνυπάρχουν αἱ δύο φάσεις, εἰσαχθῇ ἀδρανὲς ἀέριον πρακτικῶς ἀδιάλυτον εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, χρησιμεῦον ἁπλῶς διὰ τὴν ἄσκησιν πιέσεως ἐπὶ τῆς φάσεως αὐτῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ P_G θὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ μερικὴ πίεσις τῶν ἀτμῶν τῆς οὐσίας εἰς τὴν ἀέριον φάσιν.

Μία ἄλλη ἐνδιαφέρουσα ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως (7) εἶναι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς τάσεως ἀτμῶν σταγόνων ὑγροῦ. Ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν σταγόνα σφαιρικήν, ἡ συνθήκη μηχανικῆς ἰσορροπίας ἀπαιτεῖ ὅπως:

$$\Delta P = P^L - P^G = \frac{2\gamma}{r} \tag{9.11.9}$$

ὅπου γ ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὑγροῦ, r ἡ ἀκτὶς τῆς σταγόνος, P^L ἡ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς ὑγρᾶς φάσεως πίεσις καὶ P^G ἡ τάσις ἀτμῶν αὐτῆς.
Δι' ὁλοκληρώσεως τῆς (7) λαμβάνομεν:

$$\int_{P^G_\infty}^{P^G_r} d\ln P^G = \int_{P^L_\infty}^{P^L_\infty + \frac{2\gamma}{r}} \frac{v^L}{RT} dP^L \tag{9.11.10}$$

ὅπου $P^G_\infty = P^L_\infty$ ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ ὑπεράνω ἐπιπέδου ἐπιφανείας $(r = \infty)$ καὶ P^G_r ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν σταγόνος ἀκτῖνος r. Θεωροῦντες τὸν γραμμομοριακὸν ὄγκον τοῦ ὑγροῦ v^L σταθερόν, ἔχομεν ἐκ τῆς (10):